

졸-겔 법을 이용한 Al(OH)₃ 처리된 그래핀/에폭시 복합체의 열 및 전기전도 특성 분석

김지원 · 임현구 · 한중근* · 김주헌†

중앙대학교 화학신소재공학부, *중앙대학교 사회기반시스템공학부
(2011년 5월 23일 접수, 2011년 7월 4일 수정, 2011년 8월 11일 채택)

Effects of Thermal and Electrical Conductivity of Al(OH)₃ Functionalized Graphene/Epoxy Composites by Simple Sol-Gel Method

Jiwon Kim, Hyungu Im, Junggeun Han*, and Jooheon Kim†

School of Chemical Engineering & Material Science, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*School of Civil and Environmental Engineering, Urban Design and Studies, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received May 23, 2011; Revised July 4, 2011; Accepted August 11, 2011)

초록: 그래핀의 우수한 열적 특성을 이용하여 에폭시 수지의 열전도 특성을 향상시키며 전기 절연성질을 유지하는 기능화된 그래핀/에폭시 복합체를 제작하여 전기 및 열전도도를 측정하였다. 기능화된 그래핀은 Hummers법을 이용하여 산화그래핀(GO)을 얻어낸 후 aluminum isopropoxide를 졸-겔 반응을 통해 Al(OH)₃를 그래핀 표면에 도입하여 제작하였다(Al-GO). GO와 Al-GO의 기능화 여부 확인을 위하여 XPS, FE-SEM, FE-TEM 분석을 시행하였으며 GO 표면에 Al(OH)₃ 층이 생성된 것을 확인하였다. 기능화된 그래핀/에폭시 복합체는 bisphenol A(DGEBA) 계열의 에폭시에 1, 3 wt%의 GO와 Al-GO를 첨가하여 전기저항을 측정하였으며 Al-GO가 GO와 비교하여 전기 절연성질이 우수하였다. 또한 DGEBA와 bisphenol F(DGEBF) 계열의 에폭시에 1 wt%의 GO와 Al-GO를 첨가하여 열전도 특성을 비교하였으며 순수 에폭시 레진과 비교하여 Al-GO/DGEBF는 23.3%, Al-GO/DGEBA는 21.8%의 열전도도 증가를 보였다.

Abstract: Functionalized graphene/epoxy composites were prepared to improve thermal conductivities of epoxy composites and to maintain electrical insulating property. Graphene oxide (GO) was prepared using Hummers method, and then GO was reacted with aluminum isopropoxide to functionalize Al(OH)₃ layer onto GO surface by a simple sol-gel method (Al-GO). GO and Al-GO were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, field emission scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The analyses confirm that GO was coated with a large and dense coverage of Al(OH)₃. GO and Al-GO (1 and 3 wt%) were embedded in bisphenol A (DGEBA) to investigate the effects of electrical insulating property. Electrical resistivity showed that Al-GO had better insulating property than GO. Further, the thermal conductivity of GO and Al-GO/epoxy composites was higher than that of neat epoxy resins. In particular, the thermal conductivity of Al-GO/bisphenol F (DGEBF) improved by 23.3% and Al-GO/DGEBA enhanced by 21.8% compared with pure epoxy resins.

Keywords: functionalized graphene, graphene oxide, epoxy, electrical resistivity, thermal conductivity.

서 론

에폭시 수지는 접착성, 탄성률, 부식에 대한 저항성, 인장강도, 기계적 강도, 내열성 등이 우수하여 접착제, 전기 절연재, 코팅, 고기능 복합재료의 매트릭스 등으로 여러 산업 범위에서 다양한 목적으로 사용되고 있다.^{1,2} 특히 전

자소자 내에서 접착제로 널리 사용되며 이는 에폭시 수지의 기계적 특성과 낮은 경화 후 수축, 높은 접착성 등의 특성을 가지기 때문이다.

접착제로서 에폭시 수지는 다양한 장점을 지니고 있지만 최근 전자소자의 성능은 향상되고 크기는 소형화 되어감에 따라 소자 구동 시 발생하는 열을 효과적으로 제거해주는 것이 중요한 이슈가 되어가고 이에 따라 접착제로 사용되는 에폭시 수지 또한 열 처리에 대한 요소가 중요하게 대두되고 있다.^{3,4}

그래핀은 탄소 원자들이 벌집 모양으로 연결된 얇은 막

†To whom correspondence should be accessed.
E-mail: jooheonkim@cau.ac.kr

구조로 원자수준의 두께와 2차원 판상형 구조로 인하여 독특한 물리적 특성을 갖는다. 또한 탄소나노튜브와 마찬가지로 뛰어난 열전도성, 전기전도성, 기계적 물성을 가지는데 단일층 그래핀의 경우 열전도도가 5000 W/mK, 전기전도도는 6000 S/cm를 가진다.⁵⁻⁷ 그럼에도 탄소나노튜브와 달리 흑연에서 얻어낼 수 있어 탄소나노튜브와 비교하여 매우 싼 가격으로 얻을 수 있으며 이러한 뛰어난 특성 및 잠재적 활용 가능성으로 인하여 수많은 연구의 대상이 되고 있다.^{8,9}

그러나 이러한 장점에도 불구하고 그래핀 기반 물질은 배열 조작 및 유기/무기물 기지재에서 분자간력(van der Waals force)으로 인한 군집 현상(agglomeration)에 의한 분산의 어려움으로 여전히 많은 연구가 필요한 상황이다. 또한 전자 패키징에 충전제로 사용하기 위해서는 뛰어난 전기전도도로 인한 제한이 따르는데 이는 전극 접점(electrode junction)에서 문제가 발생하여 전자기기의 오작동을 일으킬 수 있기 때문이다. 이러한 문제는 탄소 기반의 물질인 CNT, 그래핀 등에서 모두 나타나는 현상으로 이러한 이유로 인해 탄소 기반의 물질 외에 다른 전기적 절연 충전제를 열관리 물질(thermal interface materials, TIMs)로 사용하는 경우가 많으며 대표적인 예로 boron nitride(BN), aluminum nitride(AlN), aluminum oxide(Al₂O₃) 등을 통한 연구 또한 많이 이루어지고 있다.¹⁰⁻¹²

따라서 본 연구에서는 높은 열전도도와 동시에 전기적 절연 특성이 필수적으로 요구되는 반도체, PCB(plastic circuit board), LCD(liquid crystal display), LED(light emitting diode) 등의 분야에 적용 가능한 고방열 절연 특성의 무기 충전제를 제작하였다. 높은 열전도도를 가지는 그래핀의 전기적 성질을 제어하기 위하여 그래핀 표면에 Al(OH)₃ 층을 생성하였으며 제작된 충전제를 에폭시 매트릭스에 첨가하여 특성을 분석하였다. 처리된 그래핀은 다양한 분석을 통하여 반응여부를 확인하였다. 표면 처리된 그래핀은 bisphenol A와 bisphenol F계 에폭시 수지 내에 충전제로 사용하여 복합체를 만든 후 각 복합체의 종류에 따른 열전도도 값의 변화를 관찰하였다. 또한 생성된 그래핀 입자의 전기저항을 측정하여 각 그래핀의 전기적 절연 성질을 비교하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용된 에폭시 수지는 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)계 에폭시인 YD-

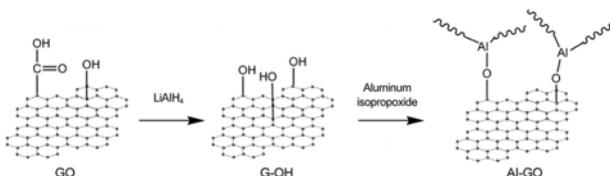


Figure 1. Preparation of modified graphene composites with aluminum isopropoxide (AIIP).

128(Kukdo Chemical, Korea, E.E.W=186 g/eq)과 diglycidyl ether of bisphenol F(DGEBF)계 에폭시인 YD-170(Kukdo Chemical, Korea, E.E.W=167.5 g/eq)이며 에폭시 수지는 진공오븐에서 4시간 동안 감압하여 수분 제거 후 사용하였다. 경화제로는 4,4-diamino diphenyl methane(DDM, TCI, Korea)을 사용하였으며 butyl glycidyl ether(BGE, Sigma Aldrich, Korea)는 희석제로 DGEBA의 점도를 낮추는데 사용되었다. 기능화된 그래핀의 합성을 위하여 초기 물질로 사용한 흑연($d=1.9 \text{ g/cm}^3$)은 Sigma Aldrich(Korea)에서 크기가 20 μm 의 입자를 구입하여 사용하였다. 이 외에도 합성과정에서 사용된 질산나트륨(NaNO_3 , Sigma Aldrich, Korea), 과망간산칼륨(KMnO_4 , Sigma Aldrich, Korea), lithium aluminum hydroxide(LiAlH_4 , Sigma Aldrich, Korea), aluminum isopropoxide(Sigma Aldrich, Korea), 염산(HCl , Samchun, Korea), 황산(H_2SO_4 , Samchun, Korea), 과산화수소(H_2O_2 , Samchun, Korea) 및 기타 유기용매의 경우는 별도의 정제처리를 거치지 않고 바로 사용하였다.

그래핀 기능화. 기능화된 그래핀의 합성 과정을 Figure 1에 간단히 도식하였다. Graphene oxide(GO)를 제작하기 위하여 Hummers법¹³ 이용하였으며 구체적인 방법은 다음과 같다.

흑연 입자 0.5 g과 질산나트륨 0.25 g을 황산 용액(16.5 mL)에 넣고 반응기를 0 °C로 유지하며 4시간 이상 교반하여 균일하게 분산된 용액을 만든다. 흑연이 분산된 용액에 과망간산칼륨 1.5 g을 30분 이상 천천히 가한 후 반응기를 상온에서 2시간 이상 교반시켜 충분히 분산시켜 준다. 23 mL의 이차증류수를 혼합용액에 천천히 가하여 준 뒤 98 °C로 15분 유지시킨 후 70 mL의 이차증류수를 추가로 첨가하여 준다. 이 용액에 과산화수소 1.75 mL를 첨가한 후 교반과정을 진행하여 용액을 완성시킨 후 원심분리기를 이용하여 용액을 4000 rpm의 속도로 원심분리하여 입자와 용매를 분리한다. 얻어낸 입자는 HCl(10%)에 분산시킨 후 세척하는 과정을 3회 이상 진행하고 마지막으로 에탄올로 세척하여 준다. 각 세척 과정에서 용액은 원심분리 과정을 통하여 용매와 입자를 분리해낸 이후 다시 용매에 분산시키는 과정을 반복하여 준다. 얻어낸 산화흑연 입자는 이차증류수에 분산시켜 ultrasonicator(Barisonic, MT-1510, 42 KHz)를 이용하여 1시간 이상의 초음파 처리를 통하여 반응된 입자를 완전히 박리시켜 최종적으로 GO가 분산된 용액을 제작한다. 이 용액을 원심분리를 통하여 입자만 모아 50 °C의 진공오븐에서 24시간 이상 건조시켜 GO를 완성시킨다.

제작된 GO는 aluminum isopropoxide(AIIP)와 반응하는 기능기인 하이드록시기(-OH)의 비율을 높이기 위해 LiAlH_4 를 이용하여 카르복시기를 하이드록시기로 환원시키는 과정을 진행하였다. GO는 하이드록시기를 가지기 때문에 AIIP와의 반응이 진행되지만 좀더 밀도있는 반응을 위하여 LiAlH_4 를 이용하여 기능기의 치환 과정을 진행하였다. GO(0.2 g)을 무수 THF 용액에 교반과 초음파처리를 이용하여 분산시킨 후, LiAlH_4 20 mg을 첨가하여 상온에서 4시간 이상 교반하며 반응시킨다. 반응이 완료된 이후 테플론 멤브레인 필터

(0.2 μm)를 이용하여 용액을 여과하여준 후 얻어진 그래핀 입자를 메탄올을 이용하여 2회 세척한다. 여과된 입자는 70 °C 진공오븐에서 12시간 이상 건조하여 카르복시기가 환원된 그래핀(G-OH)을 얻어냈다.

그래핀 시트에 생성된 하이드록시기와 AHP는 졸-겔 방법을 통하여 단단한 공유결합을 생성하는 반응을 진행한다. G-OH를 메탄올/물(4:1) 혼합용매에 교반과 초음파 처리를 통하여 균일하게 분산시키고 같은 용매에 전기구체로 사용될 AHP를 분산시킨 후 60 °C에서 용액을 졸 상태로 만들어준 후 그래핀이 분산된 용액에 첨가시킨다. 이를 60 °C에서 6시간 동안 반응시켜 가수분해되며 반응이 일어나게 한다. 반응된 용액은 rotary evaporator를 이용하여 용매를 증발시켜 준다. 이렇게 얻어진 입자를 잔여 AHP의 제거를 위하여 이차증류수에 분산시킨 후 3회 이상 세척하여 준다. 세척 시 용액은 나일론 멤브레인 필터(0.45 μm)를 이용하여 여과시키고 최종 여과된 그래핀 입자는 80 °C의 진공 오븐에서 12시간 이상 건조시켜 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 층이 생성된 그래핀(Al-GO)을 얻어낸다. 얻어낸 그래핀은 400 °C에서 6시간 동안 열처리과정을 진행한다.

그래핀/에폭시 복합체 제조. 그래핀/에폭시 복합재료는 DGEBA, DGEBA 에폭시 수지에 GO, Al-GO 를 각각 1 wt%의 농도로 첨가하여 제조하였다. 에폭시 내에 그래핀 충전제의 균일한 분산을 위하여 용매를 이용한 분산단계를 진행하였다. 각각의 복합체를 제작하는 방법은 모두 유사하므로 GO를 1 wt% 첨가한 DGEBA 복합체를 예로 설명하면 다음과 같다. 시린지 필터로 거른 아세톤에 그래핀 충전제를 넣고 교반기와 초음파기를 이용하여 GO를 분산시켰다. GO가 분산된 용액에 충전제가 1 wt%가 되도록 정량하여 에폭시를 첨가한 후 그래핀의 에폭시 내 고른 분산을 위해 초음파처리와 교반처리를 실시하였다. 얻어진 용액은 아세톤 제거를 위하여 70 °C 오븐에서 8시간 이상 건조하여 아세톤을 제거한 후 진공오븐에서 6시간 이상 건조하여 잔여 아세톤을 완전히 제거하였다. 에폭시의 점도를 낮추기 위해 희석제(BGE)를 1 phr 첨가 후 교반 및 초음파처리를 통한 수지내 충전제의 분산도를 향상시켰다. 이를 에폭시와 당량비 1/0.45 비율로 경화제인 DDM을 첨가하여 100 °C에서 경화제와 에폭시가 충분히 섞일 수 있도록 15분간 교반하였다. 얻어진 혼합물은 몰드에 채운 후 100 °C에서 4시간, 120 °C에서 5시간, 160 °C에서 4시간 이상의 경화 과정을 통하여 GO가 첨가된 에폭시 복합체를 제조하였다. 희석제의 경우에는 점도가 높은 DGEBA 시스템에서만 사용되었다.

그래핀 및 그래핀/에폭시 복합체의 특성 분석.

전계방사형 주사전자현미경 분석: 개질된 그래핀의 표면 상태를 관찰하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(FESEM, SIGMA, Carl Zeiss)을 이용하여 제작한 GO와 Al-GO 의 표면을 5 kV의 가속전압으로 관찰하였다.

X선 광전자 분광 분석: 화학적 표면 처리된 그래핀 표면의 성분을 조사하여 작용기의 생성 여부를 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, ESCA 2000, VG

microtech, UK)를 이용하여 분석하였다.

투과전자현미경 분석: 개질된 그래핀의 미소영역 상에서의 투과 이미지를 관찰하기 위하여 field emission transmission electron microscopy(FE-TEM, JEM-2100F, JEOL)를 이용하여 분석하였다. 분석을 위하여 각 시료는 그래핀을 이차증류수에 첨가한 후 15분 동안 초음파처리를 하여 희박 용액을 제조한 뒤 carbon이 코팅된 그리드에 얹어 건조하여 준비하였다. 이렇게 제작된 샘플을 FE-TEM을 이용하여 분석하였다.

전기전도도 분석: 그래핀/에폭시 복합체의 DC 전기전도도 측정을 위하여 지름 2cm의 원형 시편을 제작하여 직류전원 20 mV로 시료의 전기전도도를 측정하였다. 각 시료는 5회 측정하여 평균값을 구하였고 상온에서 측정하였다. 전기저항값은 시료의 저항값을 측정한 후 시료의 두께와 면적을 고려하여 아래 식을 이용하여 구하였다.

$$R_{\text{com}} = R_i \times \frac{S}{h}$$

여기에서, R_{com} , R_i , S , h 는 각각 복합체의 전기비저항 ($\text{M}\Omega\text{-cm}$), 측정된 전기저항(MO), 시료의 넓이(cm^2), 시료의 두께(cm)를 나타낸다.

열전도도 분석: 그래핀/에폭시 복합체의 열전도도 측정을 위하여 정사각형 테플론 몰드를 이용하여 800~1200 μm 두께의 시편을 제작해 레이저 플래시 장비(Laser Flash Apparatus, LFA 457, NETZCH)를 이용하여 298 K에서 측정하였다.

결과 및 토론

$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{GO}$ 의 특성 분석. 표면 처리된 그래핀의 분석에는 FTIR, 라만, XPS 등의 분석 방법이 있으며 이 중 표면의 성분과 반응을 통한 결합상태를 분석을 통한 정확한 결합 여부를 판단하기 위하여 XPS 분석을 통하여 기능화된 그래핀의 표면을 분석하였다. XPS 분석을 통하여 화학적 표면처리가 그래핀에 어떠한 영향을 주었는지 관찰한 결과를 Figures 2와 3에 나타내었다. Figure 2는 GO, G-OH, Al-GO 의 전 영역 스캔 결과를 0-1100 eV 범위에서 나타내었으며 284, 531, 75 eV에서 C 1s, O 1s, Al 2p의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. Al-GO 의 그래프인 Figure 2(c)의 경우는 Al 2p 피크가 생성된 것을 확인할 수 있으며 이는 탈수축합된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에 기인하는 것이다. 자세한 XPS 분석을 통하여 개질된 그래핀의 화학적 결합을 보다 정확하게 알 수 있으며 Figure 3에 각 그래핀의 C 1s와 O 1s, Al 2p 특성 피크를 curve fitting 결과와 함께 나타내었다. Figure 3(a)는 GO의 C 1s, (b)는 G-OH의 C 1s, (c)는 Al-GO 의 C 1s 특성 피크를 각각 나타내며 모두 286.5 eV와 284.5 eV에서 C-O와 C-C 결합탄소를 가지는 것을 확인할 수 있다. 각 물질별 피크를 살펴보면 GO의 경우 C-C, C-O, C=O, COO- 결합이 각각 284.5, 286.6, 288.1, 289.0 eV에서 나타나는 것을 통하여 흑연 입자가 산화되어 GO가 생성된 것을 확인할 수

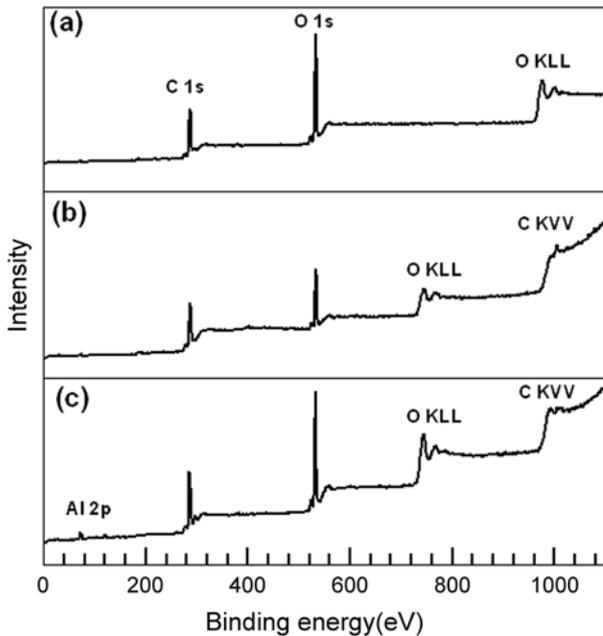


Figure 2. X-ray photoelectron spectra survey scans of (a) graphene oxide; (b) carboxylic acid reduced graphene; (c) Al(OH)₃ functionalized graphene.

있다.^{14,15} 또한 G-OH의 경우도 GO와 마찬가지로 284.5, 286.6, 288.2, 289.3 eV에서 C-C, C-O, C=O, COO- 피크를 가지는 것을 확인할 수 있다. Figure 3(c)의 Al-GO의 283.6 eV에서 나타난 특성피크의 경우 AIP의 반응으로 인하여 생성된 Al-O-C의 특성피크가 새롭게 나타난 것을 확인할 수 있다.¹⁶ 또한 Figure 3(a), (b)와 비교하여 C-O 피크의 비율이 줄어든 것을 통하여 AIP와의 반응이 진행된 것을 확인할 수 있다. 이외에도 C-C, C-O, C=O, COO- 특성피크들이 284.5, 286.5, 288.2, 289.1 eV에서 나타남을 관찰할 수 있다. Figure 3(d)와 (e)는 각각 G-OH와 Al-GO의 O 1s 특성 피크를 각각 나타내며 각 물질의 피크를 살펴보면 다음과 같다. G-OH의 경우 532.0, 534.1 eV에서 -OH와 C-O 결합을 가지며 532.6 eV에서 C=O, COO-, C-O의 특성 피크를 가지는 것을 확인하였으며 535.4 eV에 작게 나타난 피크의 경우 잔여 수분으로 인하여 생성된 피크이다.^{17,18} Al-GO 또한 G-OH와 마찬가지로 532.0(-OH), 532.5(-OH, C=O, COO-, C-O), 535.2(H₂O) eV에서 피크가 생성된 것을 확인하였다. 하지만 G-OH와 달리 532.0 eV에서 나타나는 -OH 피크의 감소가 보였으며 531.2, 533 eV에서 새로운 피크가 생성된 것을 확인할 수 있는데 이는 반응을 통하여 새롭게 생성된 Al(OH)₃ 층으로 인하여 AlOOH와 Al(OH)₃의 특성피크가 나타난 것임을 확인할 수 있다.^{16,19} Figure 3(f)는 G-Al의 Al 2p 특성피크로 가장 큰 강도를

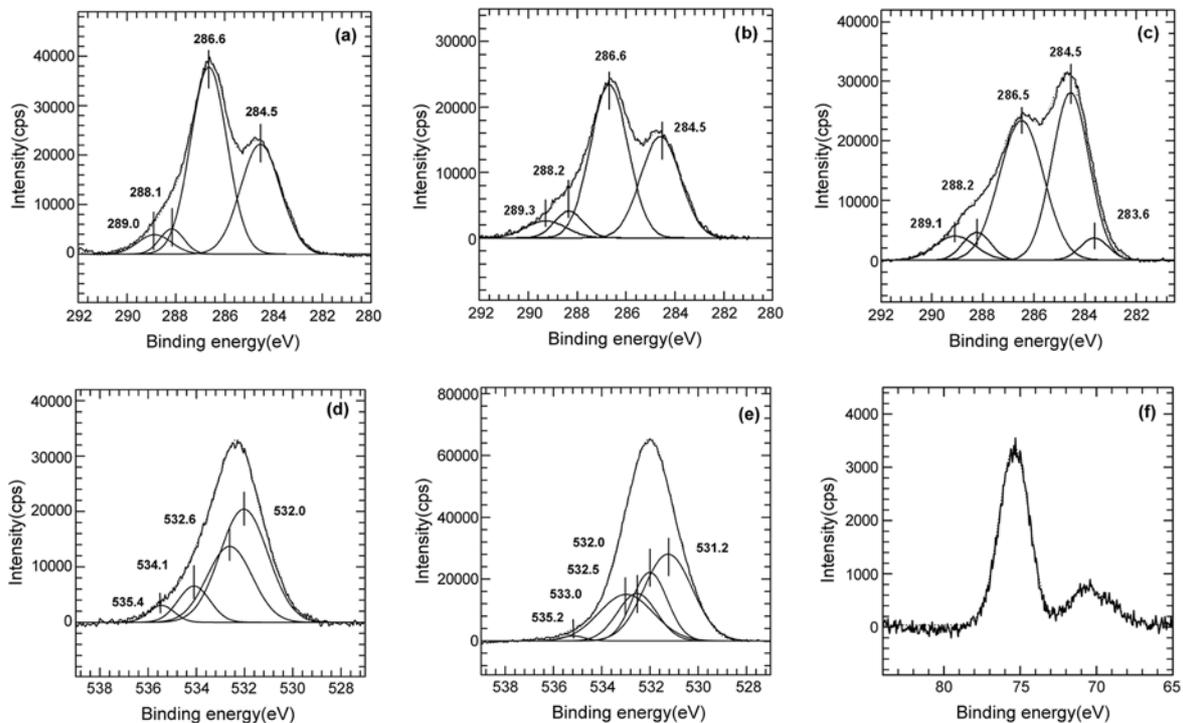


Figure 3. C 1s X-ray photoelectron spectra of (a) graphene oxide; (b) carboxylic acid reduced graphene; (c) Al(OH)₃ functionalized graphene composite; O 1s spectra of (d) carboxylic acid reduced graphene; (e) Al(OH)₃ functionalized graphene composite; Al 2p spectrum of (f) Al(OH)₃ functionalized graphene.

나타낸 75.8 eV에서 Al(OH)₃의 특성피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.^{19,20}

Figure 4는 FE-SEM을 이용하여 GO와 Al-GO의 표면 이미지 관찰과 표면의 성분을 조사한 것으로 (a)는 GO, (b)는 Al-GO의 이미지를 나타내며 (c), (d)는 각각 GO와 Al-GO의 표면을 EDX spectroscopy를 이용하여 분석한 결과이다. Figure 4(a)의 경우는 흑연이 박리되어 얇은 층의 GO가 생성되었으며 표면이 구부러진 것을 확인할 수 있다. 이러한 특성은 GO 표면의 에폭시 작용기(-O-)가 그래핀의 탄소와의 결합으로 인하여 발생한다.²¹ 이와는 대조적으로 Al-GO의 경우 Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 그래핀 표면이 Al(OH)₃ 층과 결합으로 인하여 Al(OH)₃이 표면에 전체적으로 도입되어 있는 모습을 관찰할 수 있다.

GO와 Al-GO의 표면 원소를 분석하기 위하여 EDX spectroscopy를 이용하여 표면 원소 분석을 시행하였으며 이 결과를 Figure 4(c)와 (d)에 나타내었다. Figure 4(d)의 분석 결과를 통하여 최종적으로 Al 원소가 나타난 것을 확인할 수 있으며 이러한 결과를 바탕으로 Al-GO 표면에 Al(OH)₃가 고르게 분포되었음을 확인할 수 있다.

GO와 Al-GO의 미소 영역을 관찰하기 위하여 FE-TEM

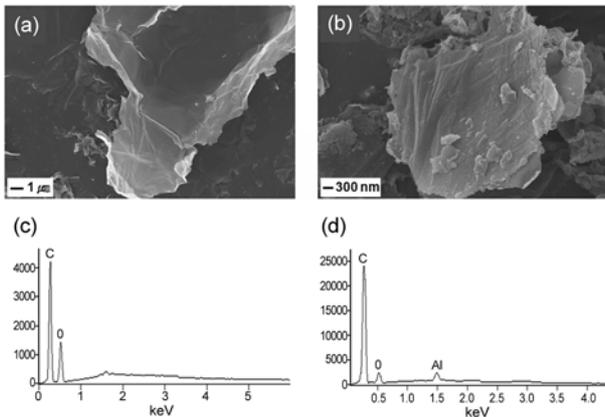


Figure 4. FE-SEM images and EDX spectra of graphene sheets (a) graphene oxide; (b) Al(OH)₃ functionalized graphene composite; (c) EDX of graphene oxide; (d) EDX of Al(OH)₃ functionalized graphene.

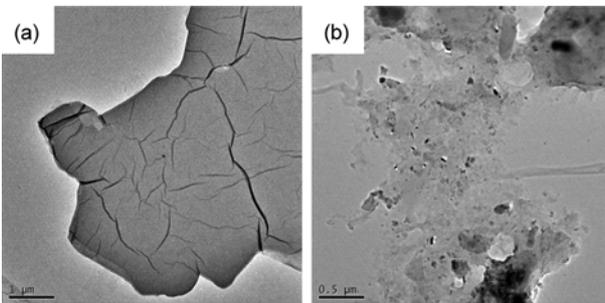


Figure 5. FE-TEM images of the graphene layers, (a) graphene oxide; (b) Al(OH)₃ functionalized graphene.

분석을 시행한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)는 Hummers법을 이용하여 제조한 GO, (b)는 Al-GO를 각각 관찰한 결과를 나타내고 있다.

GO의 경우 Figure 5(a)에 나타난 것처럼 표면이 균일한 그래핀 시트를 관찰할 수 있다. 이와는 대조적으로 Figure 5 (b)에서 보는 바와 같이 Al-GO의 경우 입자의 표면 거칠기가 매우 심화되어 있고 표면의 음영이 매우 불규칙함을 관찰할 수 있다. 이는 GO 표면에 탈수축합된 Al(OH)₃가 도입되었음에 기인한다. 따라서 앞선 결과들을 바탕으로 Al-GO의 제조가 매우 효과적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

전기전도도 분석. GO의 우수한 전기전도도는²² 에폭시 복합체 내에 충전제로 사용할 경우 복합체의 전기전도도를 향상시키며 이러한 성질은 전기 절연성질을 필요로 하는 전자패키징 분야에의 사용이 제한된다. 따라서 GO의 전기전도성을 막아주는 과정이 필요하며 이를 위하여 GO 표면을 Al(OH)₃ 층과의 결합을 통하여 전기적 절연성질을 가지는 충전제를 제작하였으며 전기저항을 측정하여 제작된 Al-GO의 절연특성을 분석하였다.

GO와 Al-GO를 첨가한 복합체의 전기전도도 변화를 살펴보기 위하여 GO와 Al-GO를 DGEBA 매트릭스에 0, 1, 3 wt% 첨가하여 전기저항을 측정한 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에 나타내었듯이 충전제의 함량이 증가할수록 전기저항값이 낮아지는 현상을 관찰할 수 있으며 구체적으로 에폭시 레진에 충전제를 첨가하지 않은 경우 24.5 MΩ·cm로 높은 전기저항을 가지고 있지만 GO를 충전제로 첨가함으로써 인하여 전기저항값이 감소하는 것을 확인할 수 있다. GO를 3 wt%를 첨가하였을 때 11 MΩ·cm까지 하락하는 모습을 보이며 Al-GO를 충전제로 사용한 경우 3 wt%를 첨가하였을 때 13 MΩ·cm로 하락한 것을 관찰할 수 있다. 본 연구의 결과와 유사한 결과를 선행 연구를 통하여 확인할 수 있으며^{15,21,23} S. Stankovich의 연구에서 GO를 열처리하여 환원된 그래핀을 폴리머 매트릭스에 넣은 물질의 전기전도도와 비교하여 GO의 경우 전기전도도의 값이 매우 작게 나타난다는 연구결과를 발표하였다.¹⁵ 이는 GO가 절연성질이 강한 산화막으로 둘러 쌓여있기 때문이며 보다 구체적으로 GO는 카르복시기, 하이드록시기, 에폭시기 등의 기능기로 인하여 산화막이 생성되었고 이로 인해 그래핀과 비교하여 현저히 떨어지는 전기전도성을 가지게 된다. 또한 Al-GO는 전기적으로 절연물질인 Al(OH)₃ 층이 GO 표면 위에 밀도있게 생성되어 복합체의 전기전도도를 감소시키는 역할을 한다. 특히 그래핀 표면의 절연체인 Al(OH)₃ 층은 그래핀 시트의 전자이동(electron tunneling) 효과를 막아주고 이로 인하여 전기적 성질이 GO 복합체에 비하여 크게 감소하게 되는 것으로 판단된다.

또한 GO 및 Al-GO 복합체의 저항변화를 비교하기 위하여 저항의 상대적 감소를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 GO와 Al-GO를 첨가한 에폭시 복합체의 전기저항 감소폭이 충전제의 함량을 증가시킬수록 커지는 것을 확인할 수 있으며 이는 충전제의 농도가 높아

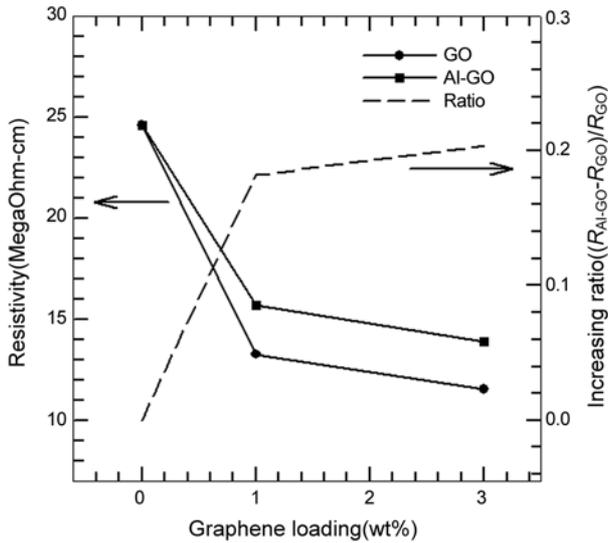


Figure 6. Electrical resistivity of DGEBA composites with graphene oxide(GO) and Al(OH)₃ functionalized graphene.

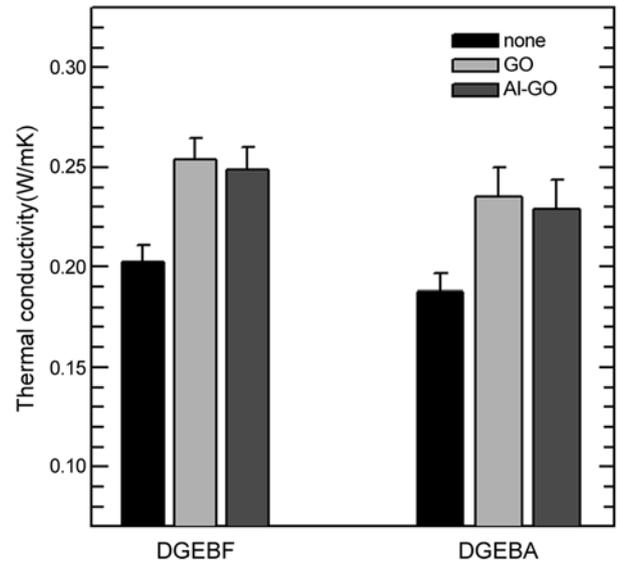


Figure 7. Thermal conductivity of DGEBF and DGEBA composites with neat epoxy, graphene oxide and Al(OH)₃ functionalized graphene.

질수록 Al-GO 복합체에서의 전자이동이 표면의 Al(OH)₃ 도입으로 인해 GO에 비하여 수월하지 못하며 이를 통하여 보다 절연성이 강화된 복합체의 제조가 가능함을 알 수 있다.

열전도도 분석. 합성된 GO와 Al-GO의 열전도 특성을 알아보기 위하여 DGEBA와 DGEBF 두 종류의 에폭시 매트릭스에 충전제로 GO와 Al-GO를 각각 1 wt% 첨가 후 열전도도를 측정하여 Figure 7에 나타내었으며, Table 1에 제작된 복합체의 밀도를 측정 한 값을 나타내었다. Table 1을 살펴보면 충전제를 첨가함에 따라 복합체의 밀도가 증가하는 경향을 나타내며 이러한 결과는 충전제의 밀도가 순수 에폭시보다 높아 충전제의 첨가가 복합체의 밀도를 변화시키기 때문이다.²⁴ Figure 7을 살펴보면 두 종류의 에폭시 레진 모두 충전제를 넣은 복합체의 열전도도가 순수 에폭시와 비교하여 향상된 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 각 에폭시 레진별로 열전도도 결과를 살펴보면, DGEBF의 경우 충전제를 첨가하지 않았을 때 0.202 W/mK의 열전도도값이 측정되었고 GO를 1 wt% 첨가한 경우 0.254 W/mK로 25.7%가 향상되어 측정값들 중 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 Al-GO를 첨가한 경우는 0.249 W/mK로 측정되었으며 이는 순수한 에폭시 레진과 비교하여 23.3%가 향상된 결과이다. DGEBA를 매트릭스로 사용한 경우에도 DGEBF와 마찬가지로 충전제를 첨가한 경우 열전도도가 증가하는 경향을 나타내었다. 순수한 DGEBA의 열전도도값은 0.188 W/mK를 가지지만 GO를 1 wt% 첨가한 복합체는 0.235 W/mK, Al-GO를 1 wt% 첨가한 것은 0.229 W/mK로 각각 25%, 21.8%의 향상된 결과값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

복합체의 열전도도는 충전제의 매트릭스 내부에서의 분

Table 1. Density of DGEBA and DGEBF Composites with Neat Epoxy, Graphene Oxide and Al(OH)₃ Functionalized Graphene

Type of epoxy	None(g/cm ³)	GO(g/cm ³)	Al-GO(g/cm ³)
Bisphenol F	1.195	1.232	1.238
Bisphenol A	1.154	1.167	1.205

산도, 구조, 첨가량, 충전제와 매트릭스 사이의 열저항 등에 영향을 받음이 알려져 있다.²⁵⁻²⁷ 이를 토대로 Figure 7을 살펴보면 같은 함량의 충전제를 첨가하였을 때 DGEBF 복합체에서 DGEBA 복합체보다 높은 열전도도를 가지는 것이 관찰된다. 이러한 결과는 충전제의 유무와 관계 없이 같은 조건에서 매트릭스만을 변화시켰을 때 모든 종류의 복합체에서 동일한 경향을 보이고 있다. 이는 각기 매트릭스의 화학구조에 의해 설명이 가능하며 화학구조에 사이드 그룹의 형성이 그렇지 않은 고분자 매트릭스 내에서 고분자 사슬 내부에서의 열전도성이 매우 불리함이 알려져 있다. 특히 Phillpot 그룹은 동역학적 시뮬레이션을 통해, 이러한 이유는 고분자 사슬 내부에서의 열전도에 의한 진동(vibration)에 의한 에너지 전도현상과 관련지어지며 각기 분자 구조에서 사이드 그룹의 형성은 사이드 그룹의 진동에 의한 에너지 소실이 그렇지 않은 구조에 비해 매우 크며 이러한 이유로 열전도성이 매우 감소되어짐을 보고하기도 하였다.²⁸ 분자 구조 상에 존재하는 사이드 그룹은 열에너지의 분산을 유도하며 이는 열 흐름 경로를 복잡하게 하여 매트릭스 내부에 에너지의 체류시간을 증가시키고 이로 인하여 열전도도의 감소를 초래하게 된다.

또한 충전제의 종류에 따른 열전도도의 경향을 Figure 7을

통해 확인할 수 있다. 그 결과를 살펴보면 GO를 넣은 에폭시 복합체가 가장 우수한 특성을 보이며 Al-GO를 넣은 에폭시 복합체가 그와 유사하거나 약간의 감소를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 상대적으로 열전도도가 높은 GO와 그에 비하여 낮은 열전도도를 가지는 Al(OH)₃의 차이에서 기인하며 Al-GO의 경우 Al(OH)₃로 인하여 충전제 자체의 열전도도가 GO와 비교하여 낮아지기 때문이다.

결 론

본 연구에서는 열전도도 향상을 목적으로 흑연 입자를 산화시켜 산화 그래핀(GO)을 만들고 이를 aluminum isopropoxide(AIIP)를 전구체로 사용하여 졸-겔(sol-gel) 반응을 통해 그래핀의 표면 위에 Al(OH)₃가 반응된 그래핀 시트(Al-GO)를 제조하였다. 표면 기능화된 그래핀은 두 종류의 에폭시 매트릭스에 1 wt%의 비율로 첨가하여 각 복합체의 열전도도에 어떤 영향을 미치는지 분석하였으며 전기전도도의 변화 또한 살펴보았다.

제작된 그래핀의 기능화 여부를 확인하기 위하여 XPS 분석을 시행하여 최종적으로 AIIP와 그래핀의 결합을 확인하였으며 FESEM과 FETEM을 통하여 생성된 그래핀 시트의 이미지를 관찰하였다. FESEM 이미지와 FETEM 분석을 통하여 그래핀의 표면에 Al(OH)₃층이 균일하게 분포하여 반응된 것을 확인할 수 있으며 표면 처리 이후 GO는 최종적으로 Al(OH)₃층이 그래핀 표면에 분포하고 있음을 확인하였다.

GO와 Al-GO의 에폭시 수지 내 첨가가 전기 및 열전도 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 각 충전제를 첨가한 복합체의 특성을 조사하였다. DGEBA 매트릭스에 GO와 Al-GO를 1, 3 wt% 첨가하여 전기저항을 측정하여 비교하였으며 그 결과 Al-GO의 전기저항값이 GO와 비교하여 높은 값을 가졌다. 이러한 결과를 통하여 Al(OH)₃층이 GO의 전기전도도를 막아주어 절연특성을 강화시켜 주는 것을 확인하였다. 또한 GO와 Al-GO를 DGEBA와 DGEBF 매트릭스에 1 wt% 첨가하여 복합체의 열전도도를 측정하였으며 두 종류의 에폭시 시스템 모두에서 충전제를 첨가한 복합체의 열전도도 값이 순수 에폭시 레진과 비교하여 증가된 값을 가지는 것을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2010년도 중앙대학교 연구장학기금 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

- R. S. Bauer, *Epoxy resins chemistry*, American Chemical Society, Washington D.C., 1979.
- C. A. May, *Epoxy Resins*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- P. Kapur, J. P. McVittie, and K. C. Saraswat, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **49**, 590 (2002).
- V. V. N. Obreja, *IEEE Int. Symp. Indus. Electron-ISIE06*, **2**, 835 (2006).
- A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
- X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, *Nature Nanotechnol.*, **3**, 491 (2008).
- C. G. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
- Y. Geng, J. Li, S. J. Wang, and J. K. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 6238 (2008).
- D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nature Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008).
- T. Imai, F. Sawa, T. Nakano, T. OzaKi, T. Shimizu, M. Kozako, and T. Tanaka, *IEEE T. Dielectr. El. In.*, **13**, 319 (2006).
- Y. Xu, D. D. L. Chung, and C. Mroz, *Compos. Part A*, **32**, 1749 (2001).
- L. C. Sim, S. R. Ramamam, H. Ismail, K. N. Seetharamu, and T. J. Goh, *Thermichim. Acta*, **430**, 155 (2005).
- A. Stti, P. Larpent, and Y. Gun'ko, *Carbon*, **48**, 3376 (2010).
- S. Ganguli, A. K. Roy, and D. P. Anderson, *Carbon*, **46**, 806 (2008).
- S. Stankovich, D. A. Dinkin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
- J. M. Martin, L. Vovelle, M. Bou, and TH. Le Mogne, *Appl. Surf. Sci.*, **47**, 149 (1991).
- A. M. Beccaria, G. Castello, and G. Poggi, *Brit. Corros. J.*, **30**, 283 (1995).
- B. J. Meenan, J. A. Hewitt, and N. M. D. Brown, *Surf. Interf. Anal.*, **18**, 187 (1992).
- K. Hernadi, E. Couteau, J. W. Seo, and L. Forro, *Langmuir*, **19**, 7026 (2003).
- A. Nylund and I. Olefjord, *Surf. Interf. Anal.*, **21**, 283 (1994).
- S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kolhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
- I. Jung, D. A. Dikin, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 4283 (2008).
- S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmennenko, S. E. Wu, S. F. Chen, C. P. Liu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **7**, 1888 (2007).
- A. Yasmin and I. M. Daniel, *Polymer*, **45**, 8211 (2004).
- S. Y. Yang, C. C. M. Ma, C. C. Teng, Y. W. Huang, S. H. Liao, and Y. L. Huang, *et al.*, *Carbon*, **48**, 592 (2010).
- C. Lin and D. D. L. Chung, *Carbon*, **47**, 295 (2009).
- M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 29767 (2002).